

51) Int. Cl.<sup>2</sup>: C 04 B 11-12  
 19) FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY C 04 B 11-14  
 C 04 B 41-30

**GERMAN PATENT OFFICE**

D  
T  
2  
4  
3  
0  
6  
8  
3  
A  
1

11) Offenlegungsschrift 24 30 683

21) File No.: P 24 30 683.0  
 22) Application date: 6/26/74  
 43) Date of laying open: 1/29/76

30) Union priority:  
 32) 33) 31) -

---

54) Title: Mixture set with water and containing gypsum hemihydrate, and method for its hardening

71) Applicant: H. & E. Börgardts KG, 3425 Walkenried

72) Inventor: Werner Reingen, 3425 Walkenried

---

Translated from German by:  
 Quest Technology, Inc.  
 1030 West Higgins Road  
 Suite 355  
 Park Ridge, IL 60068  
 (708) 439-4312/(708) 825-6100  
 File No.: QU4472

**DIPL.-CHEM. W. RÜCKER DIPL.-ING. S. LEINE  
PATENT ATTORNEYS**

**3 Hannover, Burckhardtstr. 1  
Telephone (0511) 82 84 73  
xxx 186/8**

**H. & E. Börgardts KG**

**Date: June 24, 1974**

**Mixture set with water and containing gypsum hemihydrate,  
and method for its hardening**

The invention is concerned with a mixture containing gypsum hemihydrate and setting by the addition of water, to which, in addition, further additives can be added as well with a method for its hardening.

Materials that set with water are used in various areas and for various applications. The essential component of these materials is gypsum hemihydrate, especially  $\beta$ -hemihydrate or a mixture of  $\beta$ - and  $\alpha$ -hemihydrate, which are frequently treated additionally or must be improved because of lacking or insufficient properties. However, these materials are used and employed preferentially because they have valuable properties which lie for example in their processing and in their type of setting.

The lacking properties are, for example, insufficient mechanical strength, especially under the influence of water or moisture, low stability to change in moisture content, poor volume stability caused by shrinking or expansion during the setting process or in the course of time, as a result of aging, or too high density and lacking capillary activity and many others. Thus, it is, for example, known and customary to use gypsum mixtures for the production of molded ceramic products because gypsum has the advantageous ability to reproduce even the finest details and to absorb liquids due to the capillarity imparted to it,

and to release the absorbed liquid, that is, for example, water, when it is heated. However, it has poor mechanical strength, frequent change between drying and wetness worsen the mechanical properties in the course of time considerably and it does not always have a constant volume.

Similar considerations apply, for example, in the use of gypsum for the production of paving plasters [Estrich], and there has not been any lack of proposals of mixtures and processes with which the properties of such gypsum or gypsum bodies or gypsum materials could be improved. Thus, for example, it is known that, in order to improve the stability of finished products based on gypsum in the presence of water, blast furnace slags in relatively large amounts can be added, followed by adjustment of this mixture to a pH value between 11 and 12, which is to be achieved by the addition of cement (German Laid-Open Patent 2 - 317 392).

In this way, one obtains mixtures which contain 40 weight % of blast furnace slags and reach wet strengths (compressive strengths) of 100 to 200 kg/cm<sup>2</sup>, which actually is relatively low if one considers that the compressive strength of pure  $\beta$ -hemihydrate gypsum of German origin in the dry state can lie between 50 and 150 kg/cm<sup>2</sup>, depending on the water factor. When using  $\alpha$ -hemihydrate, one can even reach compressive strengths up to about 450 kg/cm<sup>2</sup> in the dry state and up to about 300 kg/cm<sup>2</sup> in the moist form.

However, it should be remarked that although  $\alpha$ -hemihydrate gypsum products bring about high strength, they have insufficient capillary volume for practical requirements and exhibit or reach too high expansion or swelling in the course of the setting process. Although they have constant value, the high volume expansion leads to difficulties in the case of processes involving molding on an inside mold ["überformen"].

An attempt was also made to reduce the influences of water and moisture on bodies made from gypsum by adding water repellents to the mixture or by coating the gypsum with such agents. Naturally, these additives and coatings have no influence on volume stability or on mechanical strength. As a matter of fact, they inactivate capillary activity to varying extents. Although these or at least part of these values, especially the mechanical strength, also depend on the additives added to the gypsum, they can be regarded as constant in all cases.

Therefore, the task of the invention is to propose a mixture which leads to a composition that has high strength, especially wet strength, which is not influenced adversely even by frequent changes between the wet and dry state and has a constant volume, both in the dry and wet state, and has sufficient capillary volume. In addition, it also has an absolute accuracy of the fitting because of absence of any swelling or shrinkage during setting and afterwards.

Now, this task is solved by the fact that the mixture consists of 5 to 50 weight % of cement, 95 to 50 weight % of hemihydrate gypsum, 0.4 to 1.5 weight % of a strength-increasing liquefying agent, and an amount of a hydration retardant and water such that a solid - water ratio of 1 : 0.22 to 1 : 0.45 is achieved.

The cement is a cement with strength class 275 and higher, especially a Portland cement or iron Portland cement with a specific surface according to Blaine of about 3500 to 4500 cm<sup>2</sup>/g and higher, as long as these are cements of high strength or higher quality class.

For the hemihydrate content of the mixture, according to the invention, preferably  $\beta$ -hemihydrate or a mixture of  $\alpha$ - and  $\beta$ -hemihydrate are used in wide limits, but never  $\alpha$ -hemihydrate alone.

The strength-increasing, highly liquefying agents are preferably highly condensed, high-molecular water-soluble amino resins based on melamine formaldehyde, which are modified on at least one NH<sub>2</sub> group by sulfide or sulfonic acid groups or by inorganic or organic amides. These strength-increasing liquefying agents can be added either in the dry form, that is, in the solid, grainy form, or in the liquid form, and the amount added is 0.4 to 1.5 weight %, based on the dry material. Instead of such amino resins, a water-soluble polysilicic acid can also be added as strength-increasing agent.

Furthermore, the mixture contains hydration retardants, that is, retardants which delay the setting time of the mixture. For this purpose, for example, one can use keratin-retardants or other commercial retardants, for example, Retardan, or simply fish glue [isinglass]. The amount of hydration retardants to be added depends on the purpose of the application and on the method of processing of the mixture. As hydration retardants, preferably condensed alkali phosphates are added in an amount of 0.02 to 0.15 weight %, based on the solid content.

In a further development of the invention, the mixture contains preferably 30 to 50 weight % of cement of the type mentioned above, and 70 to 50 weight % of  $\beta$ -hemihydrate or a mixture of  $\beta$ - and  $\alpha$ -hemihydrate in such an amount. The amount of liquefying agent and hydration retardant as well as the amount of water are adjusted corresponding to the amounts given above. The preparation of such a mixture is carried out in the usual manner, the mixing sequence itself is the same and the solid components can be added individually, but also in the premixed, aged and stirred form.

In this way, one obtains bodies which have a wet strength of more than 250 kg/cm<sup>2</sup> after 7 days, and a Brinell hardness which varies between 3600 and 4200 kg/cm<sup>2</sup>, depending on the mixture. The influence of water is without any harmful effect on the object and even repeated change between dry and wet state or fluctuations in moisture content have no effect; specifically, there is no reduction in strength by irreversible swelling, as in the case of pure gypsum, yet the object has sufficient capillary activity and maintains this as a function of time.

In this connection, it should be pointed out specifically that the result is surprising because the high cement content should lead to shrinking as a function of time, that is, with progressive hydration. In spite of this, objects made from the mixture have a constant volume and are capillary active.

According to the invention, these strength values can be achieved by introducing CO<sub>2</sub> to the cast body after reaching a heat of hydration [sic] of about 30°C, and one does not have to wait for the final strength to be achieved by the natural hydration process.

As a result of this, the maximum strength values can be attained even after a few hours.

This introduction of CO<sub>2</sub> gas can be done, for example, by storing the cast object in a room that contains CO<sub>2</sub> gas. However, another method is especially effective and rapid, which involves producing a path inside the molded body, that is, during manufacture, through which carbon dioxide can be passed. This passage can be, for example, a porous tubing, which is embedded into the molded body, one end of which is closed, and can lie in the object, while the other end is open to the outside. Then carbon dioxide is passed into

this tube for the purpose of carbonation of the molded object that is supposed to be dehydrated, the carbon dioxide passing through the porous structure or through the capillaries of the body.

The passage in the molded body or in another object made from this composition can have, for example, a meandering or spiral shape so that the carbon dioxide will reach all parts of the body.

As a result of this, heating occurs to about 80°C, which also accelerates the hydration of the hydraulic portion. The introduction of CO<sub>2</sub> is advantageously controlled and its amount adjusted in such a way that the object reaches this temperature of 80°C. Drop of the temperature indicates the end of this treatment. Instead of pure carbon dioxide, one can also use a mixture with an inert gas, for example, air or nitrogen with carbon dioxide. The tubing can be any type of tubing that is porous naturally or is made with pores, for example, a fabric or braided tube, or a thin synthetic polymer tube that has perforations or slits.

Instead of carbon dioxide or an inert gas mixed with carbon dioxide, one can also use another carbon-dioxide-containing gas, for example, the waste gas from industrial combustion aggregates. It is advantageous when the gaseous mixture is blown into the molded body at a pressure of approximately 2.5 atmospheres above atmospheric pressure.

The mixture according to the invention can be used especially advantageously for the production of ceramic formed objects for the porcelain, pottery [earthenware] and tile industry, because after make-up and solidification, it has high mechanical strength and has the property of being capillary-active, which is so valuable for the ceramic industry. Namely, it is able to remove the water used for making up from the slip, and, due to the large mechanical strength, it can be molded on an inside mold [überformt] many hundreds of times without losing quality. The existing capillary activity ensures water uptake and water release by drying. The fact that the volume remains constant during these processes completes this surprising result and the advantageous application for the embodiments.

It was surprising that the composition according to the invention does not show the change in volume so feared in practice, when combining significant amounts of gypsum and cement in hydrated mixtures, through the formation of ettringite. The composition and the

method for its hydraulic rapid hardening by carbonating while heating strongly can be used for other manufacturing areas where it is necessary to have high-strength molded tools that have a constant volume, with a degree of technical and economic usefulness that was unknown before, for example, as molding material for negative forms in the casting area.

Naturally, the mixture can be used for the production of floor coverings; in this case, a special advantage lies in the fact that the mixture does not require weeks to harden but, by using the carbon dioxide hardening described here, can reach its final strength in a few hours and can be walked on.

As the additives, one can use, for example, sand, vermiculite or perlite always with the suitable grain size.

## Patent Claims

1. Mixture, which contains gypsum hemihydrate, sets upon the addition of water and which may contain various other additives admixed, characterized by the following composition:

5-50 weight % cement,

95-50 weight % gypsum hemihydrate,

0.4-1.5 weight % of a strength-increasing liquefying agent and an amount of hydration retardant and water

in an amount so that a solid : water ratio of 1 : 0.22 to 1 : 0.45 is obtained.

2. Mixture according to Claim 1, characterized by the following composition:

30 to 50 weight % cement - PZ 375,

70 to 50 weight % gypsum hemihydrate, consisting of 75 % weight % of  $\beta$ -hemihydrate and 25 weight % of  $\alpha$ -hemihydrate,

0.4 to 1.5 weight % of a strength-increasing liquefying agent,

0.7 to 1.4 weight % of a melamine formaldehyde resin in which at least one  $\text{NH}_2$  group is modified by sulfite or sulfonic acid groups and

a hydration retardant, as well as water

in an amount which gives a solid : water ratio between 1 : 0.22 to 1 : 0.45.

3. Mixture according to Claim 1, characterized by the fact that the cement content consists of Portland cement or iron Portland cement of a strength class according to DIN 1164 of 275 and higher.

4. Mixture according to Claim 1, characterized by the fact that the gypsum hemihydrate content consist of  $\beta$ -hemihydrate or a mixture of  $\alpha$ - and  $\beta$ -hemihydrate.

5. Mixture according to Claim 1, characterized by the fact that the strength-increasing, strongly liquefying agent is chosen from the group of highly condensed, high-molecular, water-soluble amino resins, based on melamine formaldehyde, which is modified on at least one  $\text{NH}_2$  group by sulfite or sulfonic acid groups or by inorganic or organic amides.

6. Mixture according to Claim 1, characterized by the fact that a water-soluble polysilicic acid is added as strength-increasing agent.
7. Mixture according to Claims 1, 5 and 6, characterized by the fact that the strength-increasing, liquefying agent is added in the dry or liquid form, namely, in an amount of 0.4 to 1.5 weight % based on the dry material of the strength-increasing agent.
8. Mixture according to Claims 1 and 2, characterized by the fact that condensed alkali phosphates are used as hydration retardants, in an amount of 0.02 to 0.15 weight %, based on the solid content of the mixture.
9. Method for hardening [setting] of mixtures according to Claims 1 to 8, characterized by the fact that CO<sub>2</sub> gas is introduced to the cast body after reaching a hydration heat of approximately 30°C.
10. Method according to Claim 9, characterized by the fact that the CO<sub>2</sub> gas is a CO<sub>2</sub>-containing gas or a CO<sub>2</sub>-containing combustion gas.
11. Method according to Claims 9 and 10, characterized by the fact that the introduction of the CO<sub>2</sub> gas to the molded body is done through a passage lying inside the molded body through which the CO<sub>2</sub> gas is introduced to all parts of the molded body.
12. Method according to Claims 9 to 11, characterized by the fact that the passage is a porous tube or a tube made porous, which is placed in the mold of the molded body before producing the molded body, and has a meandering or spiral shape.

(51)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

C 04 B 11-12

C 04 B 11-14

C 04 B 41-30

B10

DT 24 30 683 A1

(11)  
(21)  
(22)  
(43)

# Offenlegungsschrift 24 30 683

Aktenzeichen: P 24 30 683.0  
Anmeldetag: 26. 6. 74  
Offenlegungstag: 29. 1. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung:

Durch Wasserzusatz abbindendes, Halbhydratgips enthaltendes Gemisch  
und Verfahren zu seiner Aushärtung

*fr. + ex. g. g.*

(71)

Anmelder:

H. & E. Börgardts KG, 3425 Walkenried

(72)

Erfinder:

Reingen, Werner, 3425 Walkenried

2430683

3 HANNOVER, BURCKHARDTSTR. 1

TELEFON (0511) 62 84 73

H. & E. Börgardts KG

Unser Zeichen 186/8

Datum 24. Juni 1974

Durch Wasserzusatz abbindendes, Halbhydratgips  
enthaltendes Gemisch und Verfahren zu seiner  
Aushärtung

Die Erfindung bezieht sich auf ein durch Wasserzusatz  
abbindendes, Halbhydratgips enthaltendes Gemisch, dem außer-  
dem noch verschiedene Zuschlagstoffe beigemischt sein können,  
sowie auf ein Verfahren zu seiner Aushärtung.

Auf verschiedenen Gebieten und für verschiedene Anwen-  
dungen werden unter Wasserzusatz abbindende Massen verwendet,  
deren wesentlicher Bestandteil Halbhydratgips ist, insbesondere  
 $\beta$ -Halbhydrat oder ein Gemisch aus  $\beta$ - und  $\alpha$ -Halbhydrat, die je-  
doch oft noch zusätzlich behandelt oder oft erneuert werden  
müssen, weil ihnen Eigenschaften fehlen oder nur mangelhaft  
ausgeprägt sind, diese Massen jedoch gern eingesetzt und ange-  
wandt werden, weil sie andere wertvolle Eigenschaften besitzen,  
die beispielsweise in ihrer Verarbeitung und in ihrer Art der  
Abbindung liegen.

2430683

Solche fehlenden Eigenschaften sind beispielsweise mangelhafte mechanische Festigkeit, insbesondere unter Wassereinfluß oder Feuchte, geringe Beständigkeit gegen Feuchtigkeitswechsel, schlechte Volumenkonstanz, bedingt durch Schrumpfen oder Expandieren während des Verarbeitens des Abbindens oder im Laufe der Zeit durch Alterung bedingt oder zu hohe Dichte und fehlende Kapillaraktivität und der gleichen mehr. So ist es beispielsweise bekannt und üblich, zur Herstellung von keramischen Arbeitsformen Gipsgemische zu verwenden, weil der Gips die vorzügliche Fähigkeit besitzt, auch feinste Details abzubilden und aufgrund seiner ihm zu gebenden Kapillarität saugfähig ist und die aufgenommene Flüssigkeit, also beispielsweise Wasser, wieder abzugeben vermag, wenn man ihn erwärmt. Er besitzt jedoch eine schlechte mechanische Festigkeit, häufige Wechsel zwischen trocken und naß verschlechtern die mechanische Festigkeit im Laufe der Zeit erheblich und seine Volumenkonstanz ist nicht immer gegeben.

Ähnliche Überlegungen gelten beispielsweise bei der Verwendung von Gips zur Herstellung von Estrichen, und es hat in beiden Fällen nicht an Vorschlägen gefehlt, Gemische und Verfahren aufzuzeigen, mit denen die Eigenschaften solcher Gipse oder Gipskörper oder Gipsmassen verbessert werden sollen. So ist es beispielsweise bekannt, zur Verbesserung der Wasser-

2430683

beständigkeit von Fertigprodukten auf der Basis von Gips Hochofenschlacke in relativ großer Menge zuzusetzen und dieses Gemisch auf einen pH-Wert zwischen 11 und 12 einzustellen, was durch die Zugabe von Zement geschehen soll (OS 2 317 392). Man erhält auf diese Weise Gemische, die bis zu 40 Gew.-% Hochofenschlacke enthalten und erreicht Naßfestigkeiten (Druckfestigkeit) von 100 bis etwa 200 kg/cm<sup>2</sup>, was indessen relativ wenig ist, wenn man bedenkt, daß die Druckfestigkeit von reinem  $\beta$ -Halbhydratgips deutscher Provenienz, allerdings im trockenen Zustand, je nach Wasserfaktor, zwischen 50 und 150 kg/cm<sup>2</sup> liegen kann. Bei der Verwendung von  $\alpha$ -Halbhydrat erreicht man trocken sogar Druckfestigkeiten bis etwa 450 kg/cm<sup>2</sup> und feucht bis zu etwa 300 kg/cm<sup>2</sup>.

Es ist jedoch dabei zu bemerken, daß  $\alpha$ -Halbhydratgipse zwar große Festigkeiten erbringen, jedoch den praktischen Erfordernissen gegenüber ein unzureichendes Kapillarvolumen aufweisen und im Verlauf des Abbindeprozesses eine zu hohe Expansion bzw. Quellung einnehmen oder erreichen. Sie sind zwar volumenkonstant, die hohe Volumenausdehnung führt aber zu Schwierigkeiten bei Überformprozessen.

Man hat auch versucht, die Einflüsse von Wasser und Feuchtigkeit auf Gipskörper dadurch zu verringern, daß man wasserabweisende Mittel zumischte oder den Gips mit entsprechenden Mitteln überzog. Diese Zusätze und Beschichtungen haben natürlich keinen Einfluß auf die Volumenkonstanz oder die me-

2430683

chanische Festigkeit. Sie bewirken sogar eine mehr oder weniger starke Inaktivierung der Kapillaraktivität. Zwar hängen diese, zumindest ein Teil dieser Werte, insbesondere die der mechanischen Festigkeit, auch von den Anmachfaktoren des Gipses ab, aber diese können insofern als konstant in allen Fällen angesehen werden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Gemisch vorzuschlagen, das zu einer Masse führt, die eine hohe Festigkeit, insbesondere Naßfestigkeit, besitzt, die auch bei häufigen Wechseln zwischen nassem und trockenem Zustand keine Einbuße erleidet sowie volumenkonstant ist, sei es im trockenen, sei es im nassen Zustand, und die ein hinreichendes Kapillarvolumen aufweist. Sie besitzt darüber hinaus eine absolute Paßgenauigkeit infolge des Fehlens jeglicher Quellung oder Schwindung während des Abbindens und danach.

Gelöst wird diese Aufgabe nun dadurch, daß das Gemisch aus 5 bis 50 Gew.-% Zement, 95 bis 50 Gew.-% Halbhydratgips, 0,4 bis 1,5 Gew.-% eines festigkeitssteigernden, verflüssigend wirkenden Mittels und einem Anteil eines Hydratationsverzögerers und Wasser in einer Menge besteht, das sich ein Feststoff:Wasser-Verhältnis von 1 : 0,22 bis 1 : 0,45 ergibt.

Bei dem Zement handelt es sich um einen Zement der Festigkeitsklasse 275 und höher, insbesondere um einen Portlandzement oder Eisenportlandzement mit einer spezifischen Oberfläche nach Blaine von etwa 3500 bis 4500  $\text{cm}^2/\text{g}$  und höher,

2430683

sofern es sich um Zemente höherer Festigkeit bzw. höherer Güteklassen handelt.

Bei dem Halbhydratanteil des Gemisches wird erfindungsgemäß vorzugsweise  $\beta$ -Halbhydrat oder ein Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halbhydrat in weiten Grenzen verwendet, jedoch niemals  $\alpha$ -Halbhydrat allein.

Bei den festigkeitssteigernden, stark verflüssigend wirkenden Mitteln handelt es sich vorzugsweise um hochkondensierte, hochmolekulare wasserlösliche Aminoplaste auf der Basis von Melaminformaldehyd, die entweder an wenigstens einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Sulfit- oder Sulfonsäuregruppen oder durch anorganische oder organische Amide modifiziert sind. Diese festigkeitssteigernden, verflüssigend wirkenden Mittel können in trockener, also fester körniger Form als auch flüssig zugesetzt werden, wobei sich die Mengenangabe 0,4 bis 1,5 Gew.-% auf die Trockensubstanz bezieht. Anstelle solcher Aminoplaste kann als festigkeitssteigerndes Mittel auch eine wasserlösliche Polykieselsäure zugesetzt werden.

Das Gemisch enthält dann schließlich weiterhin Hydratationsverzögerer, d. h. also Verzögerer schlechthin, die die Abbindezeit des Gemisches verzögern. Dabei kann es sich beispielsweise um Keratinverzögerer oder andere im Handel befindliche Verzögerer, beispielsweise Retardan, oder einfach auch um Fischleim handeln. Die Menge des zuzusetzenden Hydratationsverzögerers richtet sich nach dem Verwendungszweck und der Ver-

2430683

arbeitungsweise des Gemisches. Als Hydratationsverzögerer werden vorzugsweise kondensierte Alkaliphosphate in einer Menge von 0,02 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil, eingesetzt.

In weiterer Entwicklung der Erfindung enthält das Gemisch vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% Zement der oben erwähnten Art und 70 bis 50 Gew.-%  $\beta$ -Halbhydrat oder ein Gemisch aus  $\beta$ - und  $\gamma$ -Halbhydrat in dieser Menge. Die Zusätze an dem verflüssigend wirkenden Mittel und dem Hydratationsverzögerer als auch die Wassermenge werden entsprechend der oben angegebenen Mengen bemessen. Die Bereitung eines solchen Gemisches verläuft in an sich üblicher Weise, die Mischungsreihenfolge ist an sich gleich und die Feststoffanteile könnten einzeln, aber auch bereits vorgemischt, eingesumpft und gerührt werden.

Auf diese Weise erhält man Körper, die eine Naßdruckfestigkeit nach sieben Tagen aufweisen, die über  $250 \text{ kg/cm}^2$  liegt und eine Brinell-Härte, je nach Gemisch, zwischen 3600 und  $4200 \text{ kg/cm}^2$  aufweist. Der Einfluß von Wasser ist ohne schädliche Auswirkung auf den Körper und auch wiederholte Wechsel zwischen trocken und naß oder Feuchtigkeitschwankungen wirken sich nicht aus, es findet insbesondere keine Verringerung der Festigkeit durch irreversible Quellung wie beim reinen Gips statt, aber dennoch weist der Körper eine hinreichende Kapillaraktivität auf und behält diese auch dauernd bei.

2430683

Es ist in diesem Zusammenhang besonders darauf hinzuweisen, daß das Ergebnis überraschend ist, denn der hohe Zementanteil hätte eigentlich dazu führen müssen, daß, da sonst im wesentlichen Zuschlagstoffe fehlen, ein Schrumpfen im Laufe der Zeit, d. h. mit fortschreitender Hydratation, eintritt. Trotz allem ist der aus dem Gemisch hergestellte Körper volumenkonstant und kapillaraktiv.

Diese Festigkeitswerte kann man erfindungsgemäß dadurch erreichen und braucht nicht auf die durch den natürlichen Hydratationsvorgang eintretende Endfestigkeit zu warten, wenn man dem gegossenen Körper nach Erreichung einer Hydratationswärme von etwa 30°C  $\text{CO}_2$ -Gas zuführt.

Dadurch kann man bereits nach wenigen Stunden die maximalen Festigkeitswerte einstellen.

Diese  $\text{CO}_2$ -Gaszuführung kann z. B. dadurch erfolgen, daß man gegossene Körper in einem Raum lagert, der  $\text{CO}_2$ -Gas enthält; besonders wirksam und schnell verläuft jedoch eine andere Methode, nach der man in den Formkörper, also bei der Herstellung desselben, eine Leitung erzeugt, durch die man Kohlensäure hindurchleitet. Diese Leitung kann beispielsweise ein poröser Schlauch sein, der in den Formkörper eingebettet ist, dessen eines Ende verschlossen ist und im Körper liegen kann, während das andere Ende offen ist und heraussteht. Durch diesen Schlauch leitet man nun Kohlensäure zur Karbonatisierung derhydratisierenden Formmasse, wobei die Kohlensäure durch das poröse Gefüge bzw. durch die Kapillaren des Körpers hindurchdringt.

2430683

Die Leitung kann in dem Formkörper oder in dem sonstigen aus dieser Masse hergestellten Körper beispielsweise mäander- oder wendelförmig verlegt werden, damit die Kohlensäure alle Teile des Körpers erreicht.

Dabei tritt eine starke Erwärmung bis etwa 80°C ein, wodurch wiederum die Hydratation des hydraulischen Anteils beschleunigt wird. Die CO<sub>2</sub>-Zufuhr ist vorteilhaft so geregelt und bemessen, daß der Körper diese Temperatur von 80°C bald erreicht, ein Abfallen der Temperatur zeigt dann das Ende dieser Behandlung an. Anstelle reiner Kohlensäure kann auch ein Gemisch mit einem Inertgas, beispielsweise Luft oder Stickstoff, mit Kohlensäure verwendet werden. Bei dem Schlauch kann es sich um irgendeinen von Natur aus porösen oder porös gestalteten Schlauch handeln, beispielsweise um einen Gewebe- oder Geflechtschlauch oder einen dünnen Kunststoffschlauch, der mit Einstichen oder Schlitzen versehen ist.

Anstatt Kohlensäure oder ein mit Kohlensäure vermischt Inertgas kann auch ein anderes kohlendioxydhaltiges Gas verwendet werden, beispielsweise das Abgas von industriellen Brennaggregaten. Vorteilhaft ist es, wenn das Gasgemisch mit einem Druck von etwa 2,5 atü in den Formkörper eingeblasen wird.

Das erfindungsgemäße Gemisch läßt sich besonders vorteilhaft zur Herstellung von keramischen Arbeitsformen für die Porzellan-, Steingut- und Ziegelindustrie verwenden, weil es nach dem Anmachen und Verfestigen eine hohe mechanische Festig-

keit besitzt und insbesondere die für die keramische Industrie so wertvolle Eigenschaft, kapillaraktiv zu sein. Sie vermag nämlich dem Schlicker das Anmachwasser zu entziehen, und aufgrund der großen mechanischen Festigkeit kann sie viele hundert Mal überformt werden, ohne dadurch an Güte zu verlieren, und die vorhandene Kapillaraktivität gestattet die Wasseraufnahme und Wasserabgabe durch Trocknung. Die dabei noch vorhandene Volumenkonstanz vervollständigt dieses überraschende Ergebnis und die vorteilhafte Verwendung für Arbeitsformen.

Es war überraschend, daß die erfindungsgemäße Masse die in der Praxis allgemein befürchtete Volumenveränderung bei Vergesellschaftung von erheblichen Anteilen von Gips und Zement in hydratisierten Gemischen durch Ettringitbildung nicht zeigt. Die Masse und das Verfahren zu ihrer hydraulischen Schnellhärtung durch Karbonatisierung unter starker Erwärmung kann auch für andere Fertigungsbereiche, wo es auf besonders volumentreue, hochfeste Formwerkzeuge ankommt, mit bis jetzt noch nicht gekanntem technischem und wirtschaftlichem Nutzungsgrad eingesetzt werden, so z. B. als Formenmaterial für Negativformen in der Gießereibranche.

Natürlich kann das Gemisch auch zur Herstellung von Fußbodenestrichen dienen, wobei der besondere Vorteil darin liegt, daß das Gemisch nicht wochenlang auszuhärten braucht, sondern durch die Verwendung der hier beschriebenen Kohlen-

2430683

säurehärtung in wenigen Stunden seine Endfestigkeit bereits erreicht hat und begangen werden kann.

Als Zusatzstoffe können beispielsweise Sand verwendet werden, Vermikulit oder Perlit in jeweils geeigneter Körnung.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Durch Wasserzusatz abbindendes, Halbhydratgips enthaltendes Gemisch, dem außerdem noch verschiedene Zuschlagstoffe beigemischt sein können, gekennzeichnet durch die folgende Zusammensetzung:

5 - 50 Gew.-% Zement,  
95 - 50 Gew.-% Halbhydratgips,  
0,4 - 1,5 Gew.-% eines festigkeitssteigernden, verflüssigend wirkenden Mittels und  
einem Anteil eines Hydratationsverzögerers und  
Wasser

in einer Menge, daß sich ein Feststoff:Wasser-Verhältnis von  
1 : 0,22 bis 1 : 0,45 ergibt.

2. Gemisch nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgende Zusammensetzung:

30 bis 50 Gew.-% Zement - PZ 375,  
70 bis 50 Gew.-% Halbhydratgips, bestehend aus 75 Gew.-%  
β-Halbhydrat und 25 Gew.-%  $\delta$ -Halbhydrat,  
0,4 bis 1,5 Gew.-% eines festigkeitssteigernden, verflüssigend wirkenden Mittels,  
0,7 bis 1,4 Gew.-% eines Melaminformaldehydharzes, von dem  
wenigstens eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Sulfit- oder Sulfonsäuregruppen modifiziert ist und

eines Hydratationsverzögerers sowie  
Wasser

in einer Menge, die ein Feststoff:Wasser-Verhältnis zwischen  
1 : 0,22 bis 1 : 0,45 ergibt.

3. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zementanteil aus Portlandzement oder Eisenportlandzement einer Festigkeitsklasse nach DIN 1164 von 275 und höher besteht.

4. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hälbhydratgipsanteil aus  $\beta$ -Halbhydrat oder einem Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halbhydrat besteht.

5. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das festigkeitssteigernde, stark verflüssigend wirkende Mittel aus der Gruppe der hochkondensierten, hochmolekularen, wasserlöslichen Aminoplaste auf der Basis von Melaminformaldehyd stammt, die entweder an wenigstens einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Sulfit- oder Sulfonsäuregruppen oder durch anorganische oder organische Amide modifiziert sind.

6. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als festigkeitssteigerndes Mittel eine wasserlösliche Polykiesel-säure zugesetzt ist.

2430683

7. Gemisch nach Anspruch 1, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das festigkeitssteigernde, verflüssigend wirkende Mittel in trockener oder flüssiger Form zugesetzt wird, und zwar in einer Menge von 0,4 bis 1,5 Gew.-%, auf die Trockensubstanz des festigkeitssteigernden Mittels bezogen.

8. Gemisch nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydratationsverzögerer kondensierte Alkaliphosphate in einer Menge von 0,02 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil des Gemisches, dienen.

9. Verfahren zur Aushärtung von Gemischen nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man dem gegossenen Körper nach Erreichung einer Hydratationswärme von etwa 30°C CO<sub>2</sub>-Gas zuführt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das CO<sub>2</sub>-Gas ein CO<sub>2</sub>-haltiges Gas ist oder ein CO<sub>2</sub>-haltiges Verbrennungsgas.

11. Verfahren nach Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung des CO<sub>2</sub>-Gases zum Formkörper über eine in dem Formkörper liegende Leitung erfolgt, durch die das CO<sub>2</sub>-Gas allen Teilen des Formkörpers zugeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Leitung ein poröser oder porös gestalteter Schlauch ist,

2430683

der vor der Herstellung des Formkörpers in der Form des Formkörpers verlegt wird und mäander- oder wendelförmig verläuft.

509885/1032